



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 35 26 383.0-41  
②2 Anmeldetag: 24. 7. 85  
④3 Offenlegungstag:  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 11. 12. 86

Behördeneigentlich

DE 3526383 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Didier-Werke AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦2 Erfinder:

Stein, Hermann, 6204 Taunusstein, DE; Kainer,  
Hartmut, Dr., 6200 Wiesbaden, DE; Grimm, Daniel,  
6229 Schlangenbad, DE

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-PS 29 27 246

⑤4 Verfahren zur Erzeugung von Katalysatoren für die Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen und chemische  
Luftreinigungsverfahren

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung von Katalysatoren für die Reduktion aus Abgasen und dergleichen chemische Luftreinigungsverfahren, bei welchem ein katalytisch aktives Material aus einem Träger aus Metall, vorzugsweise Edelstahl, in Form einer gelochten Metallplatte, von Streckmetall, eines Netzwerks, vorzugsweise Gewebes, Gewirkes oder Gestrickes, aus Metalldraht, oder dergleichen mit hoher spezifischer Oberfläche aufgetragen und daran gebunden wird. Zur Vereinfachung der Herstellung und zur Verbesserung der Eigenschaften der Katalysatoren wird vorgeschlagen, daß man als Binder des katalytisch aktiven Materials eine die Oberfläche des metallischen Trägers ätzende Säure verwendet.

BEST AVAILABLE COPY

DE 3526383 C1

## Patentanspruch

Verfahren zur Erzeugung von Katalysatoren für die Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen und chemische Luftreinigungsverfahren, bei welchem ein katalytisch aktives Material auf einen Träger aus Metall, vorzugsweise Edelstahl, in Form einer gelochten Metallplatte von Streckmetall, eines Netzwerkes, vorzugsweise Gewebes, Gewirkes oder Gestrickes aus Metalldraht mit hoher spezifischer Oberfläche aufgetragen und daran gebunden wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den metallischen Träger mit einer seine Oberfläche ätzenden Säure behandelt und den mit dem katalytisch aktiven Material beschichteten Träger trocknet und/oder temperiert und/oder brennt.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung von Katalysatoren für die Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen und chemische Luftreinigungsverfahren, bei welchem ein katalytisch aktives Material auf einen Träger aus Metall, vorzugsweise Edelstahl, in Form einer gelochten Metallplatte von Streckmetall, eines Netzwerkes, vorzugsweise Gewebes, Gewirkes oder Gestrickes aus Metalldraht mit hoher spezifischer Oberfläche aufgetragen und daran gebunden wird.

Aus der DE-AS 23 53 640 ist ein Katalysatorträger mit einem aus möglichst gleichmäßig über das Volumen verteiltem Metalldraht bestehenden Rohling zwischen Stützmatten bekannt, wobei der Rohling mehrere aus einem endlos legierten, etwa bis 800°C hitzebeständigen Draht gestrickte, gewirkte oder gewebte, übereinandergepackte und untereinander fixierte Lagen aufweist. Darüber, wie das katalytisch aktive Material auf dem Katalysatorträger gebunden wird, ist aus der DE-AS 23 53 640 nichts zu entnehmen.

Aus der DE-AS 28 46 476 ist ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Formkörpern, die Titandioxid, eine aktive Komponente sowie Molybdänoxid als Bindemittel für das Titandioxid enthalten, wobei man das dampfförmige Molybdänoxid aus pulverförmigen Titanoxid in einer Atmosphäre von Molybdänoxiddampf bei Temperaturen von 460 bis 650°C abscheidet, auf diese Weise ein pulverförmiges Gemisch herstellt, welches das pulverförmige Titanoxid mit dem darauf abgeschiedenen Molybdänoxid und die aktive Komponente enthält, dem pulverförmigen Gemisch eine solche Wassermenge zusetzt, daß ein viskoses Gemisch gebildet wird, das viskose Gemisch knetet, aus dem gekneteten Gemisch einen Formkörper herstellt und den Formkörper unter Bildung eines Sinterproduktes kalzinert. Bei diesem Vorschlag wird eine Plattenstruktur beispielsweise ausgebildet, indem ein viskoses Material, erhalten durch Zusatz von 25 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 24 bis 28 Gew.-% Wasser, zu dem pulverförmigen Gemisch auf einer porösen Stahlplatte ausgestrichen wird. Es können auch andere Plattenstrukturen ausgebildet werden, indem das unter Zugabe von 20 bis 30 Gew.-% Wasser erhaltene viskose Material auf verschiedene Metalldrahtnetze aufgestrichen wird.

Aus der DE-PS 28 53 023 ist ein plattenförmiger Katalysator, bestehend aus einem Träger, einer darauf aufgetragenen Metall-Zwischenschicht und einer darauf abgeschiedenen, für die Reduktion von NO<sub>x</sub> in einem Abgas geeigneten katalytisch aktiven Komponente be-

kannt, wobei als Träger eine perforierte Metallplatte verwendet wird, und wobei beide Oberflächen der Platte durch Aufsprühen von geschmolzenem Metall aufgeraut werden. Als katalytische Substanzen, die für die Reduktion des in einem Abgas enthaltenen NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak verwendet werden können, sind beispielsweise Titan und Vanadium bzw. Titan, Wolfram und eines oder mehrere der Elemente Vanadin, Molybdän oder Eisen bekannt. Derartige katalytische Substanzen hat man bis zum Vorschlag der DE-PS 28 53 023 beispielsweise als Hydroxid oder wasserlösliches Salz zu einer Aufschlämmung oder Paste verarbeitet, der erforderlichenfalls ein geeignetes Trägermaterial zugesetzt wird, um die dabei erhaltene Aufschlämmung oder Paste in Form eines Überzugs auf ein Substrat für den Katalysator aufzubringen, danach zu trocknen und zu kalzinieren, um sie für die Verwendung an das Substrat zu binden. Auch wurden die katalytischen Substanzen in Form des Oxids oder Sulfats an die Substrate gebunden. Mit dem Vorschlag nach der DE-PS 28 53 023 soll erreicht werden, daß Teile der auf den einander gegenüberliegenden Seiten der Trägerplatte abgeschiedenen, katalytisch aktiven Substanzen durch die Perforation hindurch miteinander in Verbindung stehen, um dadurch sicherzustellen, daß die auf der Trägerplatte abgeschiedenen, katalytisch aktive Substanz fest daran haftet.

Aus der als Stand der Technik am nächsten kommenden Druckschrift DE-PS 29 27 246 ist ein plattenförmiger Katalysator zur Reduktion von Stickstoffoxiden in Abgasen mit einem auf Metall aufgetragenen, porösen, fest haftenden Träger aus Metalloxid, der mit einer katalytisch aktiven Komponente beladen ist, bekannt, wobei der Katalysator durch Aufbringen von feinteiligem Titanoxid und kolloidaler Kieselsäure im Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 enthaltendem Schlamm auf ein Metallnetz einer Feinheit von 0,147 bis 1,651 mm lichte Maschenweite hergestellt und wobei dem Träger vor, bei oder nach dem Aufbringen die aktive Komponente einverleibt wird. Dabei wird der Schlamm aus dem fein verteilten Titanoxid und dem kolloidale Kieselsäure enthaltenden Binder gebildet und auf das Metallnetz aufgetragen, der daraus entstandene Träger getrocknet und in eine Lösung eines Salzes der aktiven Komponente getaucht sowie anschließend getrocknet und erforderlichenfalls gebrannt. Es besteht auch die Möglichkeit, daß das Metallnetz in ein Beschichtungsbad getaucht wird, das Titanoxid und Binder enthält, dann das Metallnetz getrocknet und der so gebildete Träger in eine Lösung eines Salzes der aktiven Komponente getaucht und anschließend getrocknet und erforderlichenfalls gebrannt wird.

Die o. g. bekannten Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren benötigen daher zur Erlangung großer freier Strömungsquerschnitte und großer volumenbezogener Oberflächen einen vergleichsweise hohen Herstellungsaufwand, ohne daß die Haftung des katalytisch aktiven Materials in befriedigender Weise gelöst werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren anzugeben, durch das Katalysatoren hoher Betriebssicherheit bei möglichst großem freien Strömungsquerschnitt und möglichst großer volumenbezogener Oberfläche hergestellt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den metallischen Träger mit einer seine Oberfläche ätzenden Säure behandelt und den mit dem katalytisch aktiven Material beschichteten Träger trocknet

und/oder temperiert und/oder brennt.

Der Binder kann dabei ausschließlich aus dieser Säure bestehen oder die Säure als einen Bestandteil neben anderen, vorzugsweise anderen Bindern oder Füllstoffen enthalten. Die Verwendung solcher ätzenden Säuren sorgt bei einer preisgünstigen Herstellungsweise für einen einwandfreien Verbund zwischen dem katalytisch aktiven Material und der Metalloberfläche des Katalysatorträgers. Ein solcher Katalysator kann daher mit hoher Betriebssicherheit eingesetzt werden. Die so hergestellten Katalysatoren haben hohe Reflexilität und Stabilität im Abgas-, beispielsweise Rauchgasstrom. Derartige Katalysatoren können problemlos in die für den Einsatz günstigste Gestalt in Abgasrohrkanälen, Strömungsreaktoren, Luftvorwärmern und Rekuperatoren eingesetzt werden. Mit ihnen lassen sich freie Strömungsquerschnitte von mehr als 80 % erreichen. Die Art der Schaffung der Haftung des katalytisch aktiven Materials auf der Metalloberfläche eröffnet ferner den Einsatz einer breiten Palette von Katalysatormaterialien über breite Temperaturbereiche, wie sie bisher nicht möglich war.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird gemäß einer besonderen Ausführungsform beispielsweise dadurch ausgeführt, daß man den Träger mit einem Gemisch aus der Säure und dem katalytisch aktiven Material und gegebenenfalls weiteren Komponenten in an sich bekannter Weise, z. B. durch Aufstreichen oder Aufspritzen des säurehaltigen Gemisches auf den Träger oder durch Eintauchen des Trägers in das säurehaltige Gemisch beschichtet.

In manchen Fällen, in welchen das katalytisch aktive Material in Pulverform, beispielsweise als keramisches Pulver, vorliegt, ist es zweckmäßig, wenn man den Träger mit dem Gemisch aus der Säure und dem katalytisch aktiven Material dadurch beschichtet, daß man den Träger zunächst in die Säure eintaucht und erst anschließend mit dem pulverförmig katalytisch aktiven Material bestäubt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man mit Vorteil als katalytisch aktives Material natürliche Rohstoffe, wie Eisenerz, Chromerz oder Zeolith und/oder synthetische Stoffe und/oder industrielle Abfallstoffe, wie Schlacke, Schlämme oder Zunder, verwenden.

Ferner ist es bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren möglich, dem Gemisch aus der Säure und dem katalytisch aktiven Material Aktivatoren (z. B. Elemente bzw. Oxide der 7. und 8. Hauptgruppe) und/oder Inhibitoren beizumischen.

Für die praktische Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und die Anwendung der dabei entstehenden Katalysatoren hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, wenn man als Träger ein Drahtnetz, -gewebe oder -gestricke aus Edelstahl mit einer geringen Gesamtstärke von etwa 0,4 bis 0,6 z. B. etwa 0,5 mm, vor der Beschichtung verwendet. Derartige Trägernetzwerke sind aus hitze- oder säurebeständigen Stählen, welche im Rahmen der Erfindung vorzugsweise eingesetzt werden, im Markt kostengünstig zu erhalten, die Haftung des katalytisch aktiven Materials ist gut und der Wirkungsgrad so hergestellter Katalysatoren groß. Sie lassen sich zudem auf einfache Weise in jede gewünschte Form bringen.

Der Träger wird dabei vorzugsweise so beschichtet, daß sich für den beschichteten Träger eine Gesamtstärke von etwa 0,8 bis 1,0 mm, z. B. etwa 0,9 mm, ergibt. Hierdurch wird das Ziel der Betriebssicherheit der so hergestellten Katalysatoren unter Vermeidung eines

Verlustes von katalytisch aktivem Material bei der Verformung bzw. bei deren Einsatz möglichst gering gehalten.

#### Beispiel 1

In 13 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge, werden 65 Gew.-% Feststoff, z. B. Eisen- oder Chromerz oder ein Gemisch beider Komponenten, unter 0,2–1,0 Gew.-% Zugabe eines säurestabilen Verflüssigers in der Art eines polyelektrolyten oder eines grenzflächenaktiven Esters dispergiert.

Anschließend erfolgt eine Zugabe von 22 Gew.-% Schwefelsäure 50 %ig.

Der Schlicker hat folgende Zusammensetzung:

10 – 15 Gew.-% Wasser

0,2 – 1,0 Gew.-% Verflüssiger

65 Gew.-% Feststoff (Eisen-/Chromerz)

20 – 25 Gew.-%  $H_2SO_4$  50 %ig

Es kann ein stufenweiser Austausch des Wassers gegen eine niederprozentigere Schwefelsäure erfolgen.

Bei einem vollständigen Austausch hat der Schlicker beispielsweise folgende Zusammensetzung:

35 Gew.-%  $H_2SO_4$  25 %-ig

0,2 – 1,0 Gew.-% Verflüssiger

65 Gew.-% Feststoff (Eisen-/Chromerz)

Der Schlicker wird in ein geeignetes Tauchgefäß gegeben und die Formkörper, bzw. ein Endlosband, durch das Tauchbad gezogen.

Zur Verhinderung der Mitnahme von Luftblasen in das Tauchbad ist das zu beschichtende Drahtgewebe in einem möglichst stumpfen Winkel in das Tauchbad einzuführen. Die Viskosität des Schlickers während des Tauchvorganges liegt zwischen 50 und 300, vorzugsweise zwischen 70 und 150 cP.

Direkt im Anschluß erfolgt eine kontinuierliche Temperung der Formkörper, vorzugsweise bis 450° C, wobei eine Temperatursteigerung von etwa 50° C pro Minute angestrebt wird, mit einer Haltezeit von  $\geq 5$  Minuten bei Endtemperatur.

Im Falle der Verwendung eines Endlosbandes erfolgt nach der Temperung der entsprechende Zuschnitt der gewünschten Formkörper.

Mit einer Anordnung von 2-Stoffdüsen wird der Schlicker mit vorstehend beschriebener Zusammensetzung fein versprüht, so daß eine geschlossene Sprühnebelwand entsteht, durch welche die Formkörper, bzw. ein Endlosband kontinuierlich hindurchgeführt werden, wobei eine blasenfreie Beschichtung aufgetragen wird.

Im Anschluß erfolgt analog die Temperung und bei Verwendung eines Endlosbandes der Zuschnitt nach dem Tempern.

Zur Steuerung der Oberflächenrauigkeit und der Porosität der Oberfläche, wird bei der Herstellung des Schlickers dem Wasser etwa 0,5 bis 2 % eines säurestabilen, schäumenden Mittels zugesetzt, vorzugsweise 1 %, wie z. B. ein Polyvinylalkohol.

#### Beispiel 2

Die Benetzung des Drahtgewebes erfolgt vorzugsweise durch Tauchen oder Besprühen der Formkörper mit einer 50 bis 98 %-igen Schwefelsäure.

Direkt im Anschluß erfolgt die Bepuderung mit dem gewünschten Feststoff (z. B. Eisen-/Chromerzstaub) mit einer Feinheit  $< 0,1$  mm, vorzugsweise 10–50  $\mu$ m.

Die Bepuderung erfolgt diskontinuierlich in einer Wirbelschicht, in welcher die Formkörper einem Luft-

Erzstaub-Gemisch ausgesetzt werden, wobei bis zur Ausschöpfung der Bindekraft der Säure sich der Staub an den Flächen der Formkörper anlagert.

Zur Unterstützung des Anlagerungsprozesses kann in der Wirbelschicht zusätzlich ein elektrisches Feld ausgebildet werden, wobei die zu beschichtenden Drahtgewebe-Formkörper die Rolle der Niederschlagselektrode übernehmen.

Im Anschluß erfolgt analog zu Beispiel 1 eine Temperung vorzugsweise bis 450° C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65